

明 細 書

水素生成装置、水素生成装置の運転方法、燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素生成装置、水素生成装置の運転方法、燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法(以下、水素生成装置等という。)に関し、特に改質ガス中の一酸化炭素ガスを低減するための変成器および／または選択酸化器の内部の水量または水蒸気量の過剰状態を検知可能な水素生成装置等に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池システムは、燃料電池の燃料極に燃料ガスとして供給される水素リッチな改質ガスと、その空気極に酸化剤ガスとして供給される空気等を燃料電池の内部で反応させることで、電力および熱を発生させる。水素リッチな改質ガスの生成方法のひとつに、水蒸気改質法がある。これは、天然ガス、LPG等の炭化水素系ガス、メタノール等のアルコール、ナフサ成分等のガソリンを使った原料と水蒸気を反応させて、水素リッチな改質ガスを生成する方法である。この改質ガスを生成する水素生成器の内部は、大まかには水蒸気改質反応用の改質器、シフト反応用の変成器およびCO選択酸化用の選択酸化器に分けられており、各部位にそれぞれ改質触媒体、変成触媒体およびCO選択酸化触媒体が設けられている。

[0003] ここで、これらの各触媒体の適正な反応温度は互いに相違するため、安定的かつ効率的に水素ガスを供給するには、水素生成器の起動後、各触媒体の適正反応温度に各触媒体の温度を速やかに上昇させて、この温度を一定に維持する必要がある。

[0004] 一方、水素生成器に水蒸気の過剰供給がなされた場合、この過剰供給に起因する水の凝集現象によって反応温度の上昇や安定化を阻害するという問題点が指摘されている。

[0005] この問題点を解消するため、改質器から変成器にガス通路を介して供給される改質後のガスを水蒸気露点以上の温度にするため、変成器に内蔵された変成触媒体

を変成ヒータで加熱するという方法を採用した水素生成器を提案するものがある(例えば特許文献1参照)。これによって、水素生成器の起動時の水素安定供給までに必要な時間短縮を図ると共に、水凝縮によって発生する変成触媒活性の低下を防止している。

特許文献1:特開平2001-354404号公報(第1図)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] ところが、特許文献1に開示された水素発生器においては、変成器や選択酸化器の内部の水量や水蒸気量の過剰状態を検知する手法が開示されてなく、これに起因して発生する燃料電池システムの起動エネルギー損失の低減や変成器および／または選択酸化器内の触媒活性の低下に適切なタイミングで対応できない。即ち、変成器や選択酸化器の内部の水量や水蒸気量の過剰状態を確実に検知する仕方が、従来から明らかにされてなかった。
- [0007] より詳しくは上記特許文献1の水素発生器では、水素生成器の改質器に水蒸気改質のための水分が過剰に供給された場合、変成器に水と一酸化炭素をシフト反応させるための水供給が過剰になされた場合、または水素生成器の起動と停止の頻繁な繰り返しにより水素生成器が加熱および冷却を繰り返して、改質器、変成器または選択酸化器の内部に過剰な水蒸気または過剰な凝縮水が滞る場合等を、確実に検出することが困難である。このため、改質触媒、変成触媒またはCO選択酸化触媒が、長期に亘り過剰水に浸され、その結果、これらの触媒活性を低下させる可能性がある。
- [0008] しかも、変成およびCO選択酸化触媒の触媒活性を低下させた状態で燃料電池システムの起動および発電が継続されれば、変成器および選択酸化器の内部で、改質ガス中の一酸化炭素ガスが十分に除去されずに、その結果として除去し切れなかった一酸化炭素ガスによる燃料電池の触媒被毒が発生して、燃料電池の発電出力低下、更には燃料電池システムの異常停止に至る可能性もある。
- [0009] 本発明の目的は、上記問題を解消して、変成器または選択酸化器の内部の水量過多または水蒸気量過多を簡易な手法で検知可能な水素生成装置等を提供すること

とにある。

- [0010] また本発明の目的は、変成器または選択酸化器の内部の過剰水または過剰水蒸気を適正に取り除き、これにより、水素生成器の起動エネルギー損失を減らすと共に、変成器および／または選択酸化器の触媒活性低下を防止できる水素生成装置等を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記課題を解決するため、本発明に係る水素生成装置は、原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を低下させる選択酸化器と、を含む水素生成器と、前記変成器および前記選択酸化器のうちの何れか一方の温度を検知する温度検知部と、制御装置と、を備えて構成され、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知する装置である。
- [0012] ここで、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された変成器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記変成器の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知しても良い。また、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された選択酸化器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記選択酸化器の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知しても良い。
- [0013] こうすることで、変成器および／または選択酸化器の内部の水量または水蒸気量の過剰状態を適正に検知して、仮これらが過剰の場合には、以下に示す水素生成装置の動作により速やかに対応でき、これにより、水素生成装置の起動エネルギー損失を減らすと共に、変成器および／または選択酸化器の触媒活性低下を防止できる。
- [0014] ここで、本発明に係る水素生成装置は、原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器

と、を含む水素生成器と、前記変成器および前記選択酸化器のうちの何れか一方の温度を検知する温度検知部と、制御装置と、を備えて構成され、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少するように制御する装置である。

[0015] 上記水量または水蒸気量を減少するように制御される水素生成装置例として、前記水素生成器に水または水蒸気を供給する水供給装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部への水または水蒸気の供給量を減らすように前記水供給装置を制御しても良い。

[0016] また、上記水量または水蒸気量を減少するように制御される水素生成装置の他の例として、前記変成器に水を排出する水排出装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された変成器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記変成器の内部の水を外部に排出するように前記水排出装置を制御しても良く、前記選択酸化器に水を排出する水排出装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された選択酸化器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記選択酸化器の内部の水を外部に排出するように前記水排出装置を制御しても良い。

[0017] 更に、上記水量または水蒸気量を減少するように制御される水素生成装置の他の例として、前記変成器に空気を供給するための空気供給装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された変成器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記変成器の内部に空気を導入するように前記空気供給装置を制御しても良く、前記選択酸化器に空気を供給するための空気供給装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された選択酸化器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記選択酸化器の内部に空気を導入するように前記空気供給装置を制御しても良い。

[0018] 更にまた、上記水量または水蒸気量を減少するように制御される水素生成装置の他の例として、前記変成器を加熱する加熱装置を備えて構成され、前記制御装置は

、前記温度検知部により検知された変成器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記変成器の内部を加熱するように前記加熱装置を制御しても良く、前記選択酸化器を加熱する加熱装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された選択酸化器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記選択酸化器の内部を加熱するように前記加熱装置を制御しても良い。

- [0019] こうした水排出装置または空気供給装置若しくは加熱装置によって前記変成器および／または前記選択酸化器から水蒸気または凝縮水分に起因する過剰水を適正に除去できる。
- [0020] ここで、原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、を含む水素生成器と、前記変成器および前記選択酸化器のうちの何れか一方の温度を検知する温度検知部と、を備えた水素生成装置の運転方法であって、前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少する方法であっても良い。
- [0021] 若しくは、原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、を含む水素生成器と、前記水素生成器から供給される改質ガスおよび酸化剤ガスを用いて発電する燃料電池と、前記変成器および前記選択酸化器のうちの何れか一方の温度を検知する温度検知部と、を備えた燃料電池システムの運転方法であって、前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少する方法であっても良い。
- [0022] 本発明に係る水素生成装置は、原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、前記改質器を加熱する改質加熱器と、を含む水素生成器と、前記改質加熱器による

可燃ガス燃焼の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、制御装置と、を備えて構成され、前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知する装置である。

- [0023] こうすることで、変成器または選択酸化器の内部の水量または水蒸気量の過剰状態を適正に検知して、仮にこれらが過剰の場合には、以下に示す水素生成装置の動作により速やかに対応でき、水素生成装置の起動エネルギー損失を減らすと共に、変成器および／または選択酸化器の触媒活性低下を防止できる。
- [0024] ここで、本発明に係る水素生成装置は、原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、前記改質器を加熱する改質加熱器と、を含む水素生成器と、前記改質加熱器の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、制御装置と、を備えて構成され、前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少するように制御する装置である。
- [0025] 上記水量または水蒸気量を減少するように制御される水素生成装置例として、前記水素生成器に水または水蒸気を供給する水供給装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部への水または水蒸気の供給量を減らすように前記水供給装置を制御しても良い。
- [0026] また、上記水量または水蒸気量を減少するように制御される水素生成装置の他の

例として、前記変成器および／または前記選択酸化器に水を排出する水排出装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記変成器および／または選択酸化器の内部の水を外部に排出するように前記水排出装置を制御しても良い。

[0027] 更に、上記水量または水蒸気量を減少するように制御される水素生成装置の他の例として、前記変成器および／または前記選択酸化器に空気を供給するための空気供給装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記変成器および／または前記選択酸化器の内部に空気を導入するように前記空気供給装置を制御しても良い。

[0028] 更にまた、上記水量または水蒸気量を減少するように制御される水素生成装置の他の例として、前記変成器および／または前記選択酸化器を加熱する加熱装置を備えて構成され、前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記変成器および／または前記選択酸化器の内部を加熱するように前記加熱装置を制御しても良い。

[0029] こうした水排出装置または空気供給装置若しくは加熱装置によって前記変成器および／または前記選択酸化器から水蒸気または凝縮水分に起因する過剰水を適正に除去できる。

[0030] なお、本発明の燃料電池システムは、上記何れかに記載の水素生成装置と、前記水素生成装置から供給される改質ガスおよび酸化剤ガスを用いて発電する燃料電

池と、を備えたシステムである。

ここで、原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、前記改質器を加熱する改質加熱器と、を含む水素生成器と、前記改質加熱器による可燃ガス燃焼の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、を備えた水素生成装置の運転方法であって、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少する方法であっても良い。

- [0031] また、原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、前記改質器を加熱する改質加熱器と、を含む水素生成器と、前記水素生成器から供給される改質ガスおよび酸化剤ガスを用いて発電する燃料電池と、前記改質加熱器による可燃ガス燃焼の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、を備えた燃料電池システムの運転方法であって、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少する方法であっても良い。

発明の効果

- [0032] 本発明によれば、変成器または選択酸化器の内部の水量過多または水蒸気量過多を簡易な手法で検知可能な水素生成装置等が得られる。
- [0033] また本発明によれば、変成器または選択酸化器の内部の過剰水または過剰水蒸気を適正に取り除き、これにより、水素生成装置の起動エネルギー損失を減らすと共に、変成器および／または選択酸化器の触媒活性低下を防止できる水素生成装置

等が得られる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]図1は、本発明の実施の形態1による燃料電池システムの一構成例を示すブロック図である。

[図2]図2は、水素生成器の改質器、変成器および選択酸化器について、水素生成器の起動時からの温度立ち上がり特性を、正常時と水蒸気過剰時を比較して説明した図である。

[図3]図3は、本発明の実施の形態2による燃料電池システムの一構成例を示すブロック図である。

[図4]図4は、横軸に水素生成器の起動開始(t_0)から経過した時間(起動時間)をとり、縦軸に改質器温度検知部から出力された改質検知温度(KS)、燃焼検知部として温度検知手段を使用した場合の燃焼検知部から出力された燃焼検知温度(TFG)および燃焼検知部として炎電流検知手段を使用した場合の燃焼検知部から出力された燃焼検知炎電流(FRG)をとって、正常時の両者の相間関係の一例を示した図である。

[図5]図5は、横軸に水素生成器の起動開始(t_0)から経過した時間(起動時間)をとり、縦軸に改質器温度検知部から出力された改質検知温度(KSN)、燃焼検知部として温度検知手段を使用した場合の燃焼検知部から出力された燃焼検知温度(TFN)および燃焼検知部として炎電流検知手段を使用した場合の燃焼検知部から出力された燃焼検知炎電流(FRN)をとって、異常時の両者の相間関係の一例を示した図である。

[図6]図6は、水素生成器の起動時における制御装置の制御プログラムの一例を示したフローチャートである。

[図7]図7は、本発明の実施の形態3による燃料電池システムの一構成例を示すブロック図である。

[図8]図8は、本発明の実施の形態4による燃料電池システムの一構成例を示すブロック図である。

[図9]図9は、本発明の実施の形態5による燃料電池システムの一構成例を示すプロ

ック図である。

符号の説明

[0035]	100	改質器
	101	改質触媒体
	102	改質加熱器
	103	変成器
	104	変成触媒体
	105	選択酸化器
	106	CO選択酸化触媒体
	107	原料供給手段
	108	第一の水供給装置
	109	第二の水供給装置
	110、206	電磁弁
	111	燃焼ファン
	113	変成ヒータ
	114	選択酸化ヒータ
	115	改質器温度検知部
	116	変成器温度検知部
	117	選択酸化器温度検知部
	118	水素生成器
	120	水素生成装置
	200	酸化剤ガス供給手段
	201	空気供給装置
	202	酸化側加湿器
	203	燃料電池
	204	切り替え弁
	300	燃料電池システム
	301	第一の燃料ガス通路

- 302 第二の燃料ガス通路
- 303 第一の改質ガス通路
- 304 第二の改質ガス通路
- 305 第三の改質ガス通路
- 306 第一の分岐通路
- 307 第二の分岐通路
- 308 第一の水通路
- 309 第二の水通路
- 310 第三の水通路
- 311 第一の空気通路
- 312 第二の空気通路
- 400、401、 排出弁
- 402、403 排出通路
- 500、501 空気供給ポンプ
- 502、503 乾燥用空気供給通路
- 600、601 燃焼排ガス供給弁
- 602、603 燃焼排ガス供給路

発明を実施するための最良の形態

[0036] 以下、本発明の実施の形態1〜5を、図面を参照しながら説明する。

[0037] (実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1による燃料電池システムの一構成例を示すブロック図である。

[0038] 水素生成装置120は主として、燃料電池203に水素リッチなガス(以下、水素リッチガス)を供給する水素生成器118と、メタン、ブタンおよび天然ガス等の炭化水素系の原料の供給量を制御すると共に水素生成器118の変成器103および／または選択酸化器105の温度を検知して水量や水蒸気量の異常の有無を検知して判定する制御装置205と、燃料電池203に酸化剤ガスとしての空気を供給する酸化剤ガス供給手段200と、水素生成器118に原料を供給する原料供給手段107と、水素生成器

118に水を供給する第一、第二の水供給装置108、109で構成されている。

[0039] また、燃料電池システム300は、上記の水素生成装置120と、この水素生成装置120から供給される水素リッチガスを用いて発電する燃料電池203から構成されている。

[0040] 水素生成器118は、水蒸気改質反応を進める改質器100、水蒸気と一酸化炭素ガスを水素ガスと二酸化炭素ガスにシフト反応させる変成器103およびCO選択酸化で一酸化炭素濃度を約10ppm以下に低濃度化させる選択酸化器105を備えて構成される。このため、改質器100には、水蒸気改質反応を促進する改質触媒体101および改質触媒体101への改質熱供給用の改質加熱器102が設けられている。また、変成器103には、変成触媒体104および変成触媒体104の加熱用変成ヒータ113が設けられ、選択酸化器105には、CO選択酸化触媒体106およびCO選択酸化触媒体106の加熱用選択酸化ヒータ114が設けられ、これらのヒータ113、114を用いて変成器103および選択酸化器105を加熱することにより水素生成器118の起動の際の昇温時間短縮を可能にしている。

[0041] 一方、酸化剤ガス供給手段200は、ブローファン等の空気供給装置201と、空気を加湿する酸化側加湿器202と、を備えて構成されている。

[燃料電池システムのハードウェアの構成の詳細について]

図1を用いて燃料電池システム300のハードウェア構成をより詳しく説明する。燃料電池203においては、燃料極(図示せず)に導入される水素リッチなガス(以下、改質ガスという)と空気極(図示せず)に導入される空気とを反応させることで発電が行われ、電気と熱が発生する。

[0042] まず、燃料極側に導入される改質ガスの経路とそれに関するガス反応を説明する。少なくとも炭素および水素から構成される有機化合物を含む原料が、第一の燃料ガス通路301に設けた開閉用の電磁弁206および原料供給手段107内の原料流量調整弁(図示せず)によって流量調整した後、改質触媒体101に導かれる。同時に、第一の水供給部108から第一の水通路308を介して水または水蒸気が改質触媒体101に供給される。

これにより、改質器100では、改質触媒体101によって原料と水蒸気を用いた水蒸

気改質反応が進行して、これらの原料および水蒸気から水素ガスリッチな改質ガスが生成される。

[0043] また、第一の燃料ガス通路301から分岐した第二の燃料ガス通路302にも電磁弁110を設けて、この電磁弁110および原料流量調整弁によって流量制御された原料が、この通路302を介して改質加熱器102のバーナに燃焼用原料として供給される。なお、燃焼ファン111によって燃焼用空気も改質加熱器102のバーナに供給される。

[0044] そして、第一の改質ガス経路303を介して改質ガスを改質触媒体101から変成触媒体104に導入する一方、第二の水供給部109から第三の水通路310を介して水分を変成触媒体104に供給する。これにより、改質ガスに含有する一酸化炭素ガスと水蒸気を水素ガスと二酸化炭素ガスにシフト反応させることができる。そして、シフト反応後の反応ガス中の一酸化炭素濃度を所定濃度レベル(例えば、10ppm以下)に低下させる目的で、このシフト反応後の改質ガスを第二の改質ガス経路304を介してCO選択酸化触媒体106に導き、CO選択酸化で更なるCO低濃度化を図る。このようにして、水素生成器118中でCO低濃度化された水素ガス主成分の改質ガスが生成される。

[0045] 続いて、水素生成器118の選択酸化器105から供給される水素ガス主成分の改質ガスは、まず第3の改質ガス経路305に流入し、その後、第3の改質ガス経路305の経路中に設けられた切り替え弁204によって第一、第二の分流経路306、307に切り替えてこれらの経路306、307を経て燃料電池203または改質加熱器102に供給される。すなわち、第一の分流経路306においては、燃料電池203の燃料極に導いた改質ガスの一部を、燃料極の電極反応で必要量消費させた後、残余の改質ガスをオフガスとして改質加熱器102のバーナに還流する。第二の分流経路307においては、改質ガスを、燃料極に導くことなく直接改質加熱器102のバーナに還流する。

[0046] なお、改質加熱器102のバーナに還流された改質ガスは燃焼ファン111で改質加熱器102に送風された空気と共に改質加熱器102の内部にて燃焼させられる。

[0047] 次に、空気極側に導入される空気の経路を説明する。

空気供給装置201の空気は一旦、第一の空気通路311を介して酸化側加湿器202

に供給される。また、第一の水通路308から分岐する第二の水通路309を介して第一の水供給部108からの水分を酸化側加湿器202に供給する。こうして、酸化側加湿器202において、空気の加湿を行い、加湿された空気を第二の空気通路312を介して燃料電池203の空気極に導く。なお、燃料電池203の空気極にて反応に寄与しなかった加湿空気は、そのまま大気に放出される。

[燃料電池システムの制御システムの構成について]

次に、図1を用いて燃料電池システム300の制御システムの構成を説明する。

- [0048] 制御装置205は、マイコン等の演算装置で構成され、燃料電池システム300の所要の構成要素を制御してこの燃料電池システム300の動作を制御する。
- [0049] ここで、本明細書においては、制御装置とは、単独の制御装置だけではなく、複数の制御装置が協働して燃料電池システム300の動作を制御する制御装置群をも意味する。よって、制御装置205は、必ずしも単独の制御装置で構成される必要はなく、複数の制御装置が分散配置されていて、それらが協働して燃料電池システム300の動作を制御するように構成されていても良い。
- [0050] 制御装置205の入力センサとして、各種の温度検知部がある。具体的には、温度検知部として、改質器100のガス温度(改質触媒体101の周辺のガス温度)を検知する改質器温度検知部115、変成器103のガス温度(変成触媒体104の周辺のガス温度)を検知する変成器温度検知部116および選択酸化器105のガス温度(CO選択酸化触媒体106の周辺のガス温度)を検知する選択酸化器温度検知部117がある。
- [0051] なおここで、改質器温度検知部115は改質器100に取り付けられ改質触媒体前の上流側ガス温度を検知でき、変成器温度検知部116は変成器100に取り付けられ変成器触媒体前の上流側ガス温度を検知でき、選択酸化器温度検知部117は、選択酸化器100に取り付けられCO選択酸化触媒体前の上流側ガス温度を検知できるように配置されている。
- [0052] 筒状触媒体の下部端(ガス下流側)においては過剰水蒸気によって凝縮された水分が溜まり、触媒上部(ガス上流側)よりも触媒にとって厳しい環境下にある。このため、触媒前のガス上流側に温度検知部を配置しておき、この位置で水分過剰による

異常が検出されれば、当然その下流側方向の触媒部位も水分の過剰状況にあると判定できて便利である。

- [0053] 制御装置205の出力動作部として、第一、第二の水供給装置108、109の流量調整部、改質触媒体101用の原料量を制御する電磁弁206、加湿加熱部102のバーナに供給する燃焼用原料を制御する電磁弁110、原料供給手段107に内蔵され原料の供給元の原料量を調整する原料流量調整弁、変成器103を加熱する変成ヒータ113、選択酸化器105を加熱する選択酸化ヒータ114および水素生成器118から供給される改質ガスの流路の切り替えを行う切り替え弁204等がある。
- [0054] 各種温度検知部115、116、117により検知された検知温度を制御装置205は受け取り、これらの検知温度に基づき各種触媒体101、104、106の反応温度を安定させるように制御装置205は、原料供給手段107に内蔵された流量調整弁および電磁弁110、206を動作させる共に、水素生成器118の起動時における変成器103および選択酸化器105の昇温時間短縮のため変成ヒータ113および選択酸化ヒータ114の出力を制御する。更には、制御装置205は、切り替え弁204を動作させて水素生成器118から供給される生成ガス(改質ガス)を燃料電池203または改質加熱器102に選択的に導くよう制御する。
- [0055] 図2に、水素生成器118の起動開始時(端的には改質加熱器102による改質触媒体101への加熱開始時点: t_0)からの経過時間を横軸として改質器100、変成器103および選択酸化器105の温度立ち上がり特性を示す。
- [0056] 水素生成器118の改質器100に水蒸気改質反応に寄与する水蒸気量を適正に供給でき、かつ変成器103の温度を安定制御するための水蒸気量も適正に供給できた場合、改質器100、変成器103および選択酸化器105の各部の検知温度の立ち上がり特性は、それぞれ図2に示すKSプロファイル、HSGプロファイルおよびJSGプロファイルで表される。
- [0057] ここで、改質触媒体101、変成触媒体104およびCO選択酸化触媒体106の反応温度帯の設定値はそれぞれ、TKs(600〜700℃の間に存在する所定温度)、THs(200〜400℃の間に存在する所定温度)およびTJs(100〜300℃の間に存在する所定温度)であるため、各触媒体101、104、106の反応温度帯の設定値にKSプロ

ファイル、HSGプロファイルおよびJSGプロファイルが到達する時刻はそれぞれ、概ね t_1 、 t_2 および t_3 であり、水素生成器118の起動開始時(t_0)からこれらの時刻までに期間は、 $t_1=20\sim30$ 分、 $t_2=30\sim40$ 分および $t_3=40\sim50$ 分と見積もられる。

[0058] ところが仮に、水素生成器118の改質器100や変成器103の内部に水や水蒸気を過剰供給した場合もしくは水素生成器118の起動や停止の繰り返しによってこの加熱と冷却を繰り返した場合、変成器103および／または選択酸化器105の内部に過剰水蒸気またはこれに起因する過剰な凝集水分が滞ってしまう可能性があり、このことが変成器103および／または選択酸化器105の内部の水濡れまたは水溜りの要因になる。

[0059] このような状況の場合には、変成器温度検知部116で検知された検知温度の立ち上がり曲線や選択酸化器温度検知部117で検知された検知温度の立ち上がり曲線は、それら検知温度の昇温速度が遅くなって、正常時のHGSプロファイルやJSGプロファイルに比較してなだらかな昇温カーブを示す。図2のHSNプロファイルは、過剰水蒸気等の影響を受けて昇温速度の遅くなった変成器103の検知温度特性を示し、JSNプロファイルは、過剰水蒸気等の影響を受けて昇温速度の遅くなった選択酸化器の検知温度特性を示している。

[0060] なお、改質器100は原料と水蒸気供給の最上流側に配置されているため、過剰水蒸気等の影響を受けにくく、改質器温度検知部115で検知された検知温度の昇温特性は、正常時と過剰水蒸気等供給時の両者間において変化の少ないことが確認されている。

[0061] またここで、図2において、変成触媒体104およびCO選択酸化触媒体106の反応温度帯に対する設定値(変成触媒体104では TH_s 、CO選択酸化触媒体106では TJ_s)を中心にして、これらの触媒体104、106の反応温度帯の上下限值があり、変成触媒体104の反応温度帯の上下限值をそれぞれ TH_{sh} 、 TH_{sl} で図示し、CO選択酸化触媒体106の反応温度帯の上下限值をそれぞれ TJ_{sh} 、 TJ_{sl} で図示している。また、変成触媒体104の反応温度帯の設定値(TH_s)とこれの上下限值(TH_{sh} 、 TH_{sl})の温度差をそれぞれ ΔTH_h 、 ΔTH_l で図示しており、CO選択酸化触媒体106の反応温度の設定値(TJ_s)とこれの上下限值(TJ_{sh} 、 TJ_{sl})の温度差をそれぞれ ΔT

Jh、 ΔT_{JI} で図示している。

[0062] 過剰水蒸気等の影響下、変成器103のHSNプロファイルおよび／または選択酸化器105のJSNプロファイルは、起動開始時(t_0)から正常時(例えば、HSGプロファイルやJSGプロファイル)における触媒反応温度帯の下限值から上限値の間の何れかの値に到達する反応温度到達時間内(図2においては反応温度到達時間の例として、設定値までの時間 t_2 および t_3 を例示している。)には各触媒の反応下限温度(変成器103では TH_{sl} 、選択酸化器105では TJ_{sl})さえも超えないという状況になり得る。即ち、正常時の温度上昇レベルに比較して、起動開始時～所定時間の間、仮に検知温度の温度上昇レベルが低ければ、水量過剰または水蒸気量過剰の可能性がある。この所定時間の値は、触媒の反応する反応温度帯に基づいて決定されるものであり、具体的には、この所定時間は、正常時の温度プロファイルが反応温度帯の下限值から上限値(一旦、急峻に温度特性が立ち上がり、反応温度帯を超えてオーバーシュートした後、反応温度に到達するような場合を想定)の間の何れかの値に到達する時間とみなし得る。

[0063] そして、制御装置205は、変成器103の温度を検知する変成器温度検知部116および／または選択酸化器105の温度を検知する選択酸化器温度検知部117により検知された検知温度に基づき、変成器103および／または選択酸化器105の内部の水蒸気量または凝縮水分量の過剰状態を検知して、上記のように起動開始時～所定時間の間、検知温度が触媒反応下限温度に達しなければ、制御装置205は水量過剰または水蒸気量過剰であると判定する。なおここで、少なくとも触媒反応下限温度を超えれば、各触媒とも水蒸気量または凝縮水分の多寡に関係なく有効に機能し得るため、触媒反応下限温度を、過剰水分を許容できるか否かの基準として採用した。

[0064] 言い換えると、図2の矢印で示した変成器温度検知部116や選択酸化器温度検知部117から出力された検知温度の昇温速度に基づき、制御装置205は、次のような判定動作を実行することになる。

[0065] 変成器温度検知部116により検知された変成器検知温度の昇温速度(ここでは、図2の太い点線矢印)が、所定の閾値未満、例えば、正常時における変成器検知温

度の昇温速度(ここでは、図2の太い実線矢印)の下限值未満であれば、制御装置205は、水素生成器118(変成器103)の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知して、この状態にあると判定し、選択酸化器温度検知部117により検知された選択酸化器検知温度の昇温速度(ここでは、図2の太い二点鎖線矢印)が、所定の閾値未満、例えば、正常時における選択酸化器検知温度の昇温速度(ここでは、図2の太い一点鎖線矢印)の下限值未満であれば、制御装置205は、水素生成器118(選択酸化器105)の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知して、この状態にあると判定する。

[0066] ここで、検知温度の昇温速度とは、各昇温カーブにおいて、起動時から各触媒の反応温度帯に到達する時間を分母にして、その反応温度帯に相当する温度を分子にして得られた数値のことを指す。例えば図2において、正常時の変成器103のHSGプロファイルでは、 t_0 〜 t_2 の期間中に、変成器103の温度がTHsレベルにまで昇温しており、正常時における変成器温度検知部116から出力された検知温度の昇温速度は、 $THs / (t_2 - t_0)$ である。

[0067] またここでは、上記の所定の閾値の一例として、正常時における変成器検知温度の昇温速度の下限值や正常時における選択酸化器検知温度の昇温速度の下限値が挙げられているが、上記の所定の閾値は、この値に限定されず、水素生成装置の構成や種類により適宜設定すれば良い。

[0068] [燃料電池システムの起動開始時から発電までの動作]

燃料電池システム300の水蒸気供給が適切になされた場合(正常時)、改質器100および変成器103並びに選択酸化器105の温度検知部115、116、117により得られる検知温度プロファイルのそれぞれは、図2のKSプロファイル、HSGプロファイルおよびJSGプロファイルのように改質および変成並びにCO選択酸化の各触媒体101、104、106の反応温度帯の設定値まで起動開始時から早期に立ち上がる特性を示すことになる。この場合、制御装置205は、改質および変成並びにCO選択酸化の各触媒体101、104、106の温度を所定の安定温度に到達させて、原料供給手段107、電磁弁110、206、切り替え弁204および第一、第二の水分供給系108、109等を適切に制御して発電用改質ガスを燃料電池203の燃料極を循環させる一方、酸

化剤ガス供給手段200から酸化剤ガスを燃料電池203の空気極を循環させて発電動作を開始させる。

[0069] 一方、変成器103や選択酸化器105の内部の水量や水蒸気量が過剰であると、制御装置205が判断した場合(異常時)、変成器103および選択酸化器105の温度検知部116、117により得られる検知温度プロファイルのそれぞれは、正常時に比較して図2のHSNプロファイルおよびJSNプロファイルのようになだらかな立ち上がり特性を示すことになる。この場合、変成器103の検知温度が変成触媒体104の反応温度帯の設定値を超えるまでは、および／または選択酸化器105の検知温度がCO選択酸化触媒体の反応温度帯の設定値を超えるまでは、制御装置205は、原料および水蒸気の供給量を改質器100において炭素析出しない程度(スチーム／カーボン比： $S/C=2.0$ 以上)まで低減させる。なお、水蒸気の供給が多すぎると、装置の回復が遅れるという問題があるため、 S/C の値の上限値は、 5.0 程度であり、好ましくは、 3.0 程度である。よって、変成器103の検知温度が変成触媒体104の反応温度帯の設定値を超えるまでは、および／または選択酸化器105の検知温度がCO選択酸化触媒体の反応温度帯の設定値を超えるまでは、原料および水蒸気の供給を制御装置205によって S/C の範囲を 2.0 以上、 5.0 以下、より望ましくは 2.0 以上、 3.0 以下に制御する。

[0070] 原料および水蒸気の具体的制御方法としては、制御装置205から原料供給手段107に内蔵された原料流量調整弁および開閉用の電磁弁206に対して流量制御の制御信号を出力し、また、制御装置205から第一、第二の水供給部108、109の流量調整部に吐出量制御の制御信号を出力して炭素析出しない程度まで原料と水蒸気量の改質器100への供給を抑制する。

[0071] そして、HSNプロファイルおよび／またはJSNプロファイルが変成器103および／または選択酸化器105の反応温度帯の設定値(TH_s 、 TJ_s)を超えた時点(図2中に t_{HN} 、 t_{JN} と図示)で、制御装置205は、原料量を正常時の供給量に戻すための信号を、原料供給手段に内蔵された調整弁および電磁弁206に出力し、水蒸気量を正常時の供給量に戻すための信号を第一、第二の供給部108、109に出力する。そして、制御装置205は、改質および変成並びにCO選択酸化の各触媒体101、104、

106の温度を所定の安定温度に到達させて、原料供給手段107、電磁弁110、206、切り替え弁204および第一、第二の水分供給系108、109等を適切に制御して発電用改質ガスを燃料電池203の内部の燃料極に供給する一方、酸化剤ガス供給手段200から酸化剤ガスを燃料電池203の空気極を供給して発電動作を開始させる。

[0072] 以上に述べたように、本実施の形態によれば、変成器103および／または選択酸化器105の内部が過剰水状態または過剰水蒸気状態にあるか否か適切に判定できる。

[0073] そして、変成器103および／または選択酸化器105の内部の過剰水蒸気等に起因する不具合が確実に検知できるため、このような不具合に迅速に対処でき、変成器103および／または選択酸化器105の触媒活性を速やかに復帰させ得る。

[0074] 更には、触媒の活性が低下したまま発電に至ることなく、一酸化炭素ガスによってもたらされる燃料電池203の触媒被毒が未然に防止できる。

[0075] なお本実施の形態では、燃料電池203による電極反応で消費されずに残存するオフガスを、改質加熱器102のバーナに還流する配管経路の途中に、このオフガス中の水分を凝縮させるオートドレンや凝縮器を具備してない構成が例示されているが、仮にこれらの装置を具備した燃料電池システムであっても、改質器100、変成器103および選択酸化器105の内部に滞った過剰な水蒸気または凝縮水分の総量が、これらの装置の除去能力を超えた場合には、本実施の形態において述べた技術は有用である。

[0076] (実施の形態2)

図3は、本発明の実施の形態2による燃料電池システムの一構成例を示すブロック図である。

[0077] 本実施の形態による燃料電池システム320の構成は、改質加熱器102にこの改質加熱器102による可燃ガスの燃焼状態を検知するための燃焼検知部207を設置したことを除いて、実施の形態1による燃料電池システム300の構成と同一である。

[0078] また、実施の形態1では、変成器温度検知部116および選択酸化器温度検知部117により検知された検知温度に基づき水素生成器118の内部の水量または水蒸気量が過剰か否か判定される例を説明したが、本実施の形態では、燃焼検知部207に

より検知された検知信号に基づき水素生成器118の内部の水量または水蒸気量が過剰か否か判定されることになる。

[0079] なお図3において、実施の形態1(図1)で説明した燃料電池システムと同じ構成のものは、同じ符号を付し 両者に共通する構成の詳細説明は省略する。

[0080] 燃焼検知部207は、改質加熱器102のバーナに挿入され、これにより、改質加熱器102による可燃ガスの燃焼状態を検知可能に構成されている。そして、燃料検知部207は制御装置205に接続され、燃焼検知部207から出力された上記燃焼状態を示した検知信号を、制御装置205は受け取る。

[0081] 燃焼検知部207は例えば、改質加熱器102のバーナにおける可燃ガス燃焼によって生成された火炎の光、火炎の温度(例えば熱電対)および火炎の整流作用(例えばフレームロッド)のうちの少なくとも一つを利用して得られた炎電流等の物理量を、電気信号に変換して燃焼状態を検知するように構成されている。

[0082] 以下、図面を参照して燃焼検知部207による改質加熱器102のバーナにおける可燃ガス燃焼状態の検知動作を詳しく説明する。

[0083] 図4は、横軸に水素生成器の起動開始(to)から経過した時間(起動時間)をとり、縦軸に改質器温度検知部から出力された改質検知温度(KS)、燃焼検知部として温度検知手段を使用した場合の燃焼検知部から出力された燃焼検知温度(TFG)および燃焼検知部として炎電流検知手段を使用した場合の燃焼検知部から出力された燃焼検知炎電流(FRG)をとって、両者の相間関係の一例を示した図である。そして図4では、水素生成器118の改質器100および変成器102の内部に適正に水または水蒸気が第一および第二の水供給手段108、109から供給され、水素生成器118の内部の水量または水蒸気量が適量である場合について、燃焼検知部207から出力された燃焼検知温度(TFG)および燃焼検知部207から出力された燃焼検知炎電流(FRG)が図示されている。なお原料ガスとして都市ガスが使用されている。

[0084] 燃焼検知温度(TFG)の温度カーブは、改質加熱器102によって可燃ガス燃焼を開始した後、改質検知温度(KS)の温度カーブよりも起動時間全体に亘って若干低めに推移しつつ改質検知温度(KS)の温度カーブと同じようなプロファイルを示している。

- [0085] 一方、燃焼検知炎電流(FRG)の電流カーブは、改質加熱器102によって可燃ガス燃焼を開始した直後には、改質検知温度(KS)の温度カーブよりも急激に立ち上がるようなプロファイルを示す(もともと、燃焼検知炎電流(FRG)の数値は、正常運転時の炎電流の上限値(FRh)を超えないように適正にリミット制御されている。)。このような現象は、改質加熱器102によって可燃ガス燃焼を開始した直後には、水素生成器118から放出され、改質加熱器102に還流するガス中のメタン成分による火炎中のイオン濃度が急激に高まることに起因すると考えられる。
- [0086] そして、起動時間の経過に伴い改質触媒体101の温度が上昇すれば、改質触媒体101の改質反応によって原料ガス(都市ガス)に含有するメタン成分は、水素ガスに転化可能になる。この都市ガスの水素ガスへの転化によれば、水素生成器118から放出されて改質加熱器102に還流するガス中のメタン濃度は減少する一方、この還流ガス中の水素ガス濃度は増して、その結果として、改質加熱器102の炎中のイオン化レベルが低下することにより、燃焼検知炎電流(FRG)は減少傾向を示すようになる(t_1 前後付近)。即ち、改質触媒体101の改質反応温度付近では、燃焼検知炎電流(FRG)の電流カーブは、徐々に減少する傾向を示すが、概ね正常運転時の炎電流の下限值レベル(FRI)を下回らずに、その後、この電流カーブは、燃料電池203の発電に伴う燃焼量の増加と共に、原料増加によって炎電流を増加させるというプロファイルを示す。詰まりは、原料が一定であれば、改質反応温度付近での転化率に応じて炎電流が減少するが、原料が増加してくると、単位体積当たりの炎のイオン化レベルも上昇し、炎電流検知手段に流れる炎電流も増加することになる。
- [0087] 次に、水素生成器118の改質器100の内部や変成器103の内部に水が過剰に供給された場合、また、起動と停止の頻繁な繰り返しで加熱と冷却が繰り返され、改質器100、変成器103および選択酸化器105の内部に過剰な水蒸気または凝縮された水分が滞った場合について、燃焼検知温度(TFG)の温度カーブおよび燃焼検知炎電流(FRG)の電流カーブの様子を説明する。
- [0088] 図5は、横軸に水素生成器の起動開始(t_0)から経過した時間(起動時間)をとり、縦軸に改質器温度検知部から出力された改質検知温度(KSN)、燃焼検知部として温度検知手段を使用した場合の燃焼検知部から出力された燃焼検知温度(TFN)

および燃焼検知部として炎電流検知手段を使用した場合の燃焼検知部から出力された燃焼検知炎電流(FRN)をとって、両者の相間関係の一例を示した図である。なお図5では、水素生成器118の改質器100および変成器102の内部に適正に水または水蒸気が第一および第二の水供給手段108、109から供給され、水素生成器118の内部の水量または水蒸気量が過剰である場合について、燃焼検知部207から出力された燃焼検知温度(TFN)および燃焼検知部207から出力された燃焼検知炎電流(FRN)が図示されている。

- [0089] 水素生成器118の起動開始直後には、選択酸化器105から放出されるガスを燃料電池203の燃料極に供給することなく直接、切り替え弁204の切り替え動作により改質加熱器102の内部のバーナに供給される。ここで水素生成器118の起動開始直後には、水素生成器118の内部に滞って凝縮された過剰水は、直ぐに水蒸気(気体)として放出ガスに混入し、この放出ガスに同伴して改質加熱器102のバーナに供給される可能性は低い。このため、水素生成器118の起動開始直後の改質検知温度(KSN)の温度カーブは、正常時における改質検知温度(KS:図4参照)の温度カーブと概ね同じプロファイルを示す。
- [0090] ところが、水素生成器118の起動時間の経過に伴って、改質加熱器102の燃焼熱によって原料ガスが高温に加熱され、これによって、滞った過剰水は徐々に水蒸気としてこの放出ガスに混入して改質加熱器102のバーナに供給される。
- [0091] 具体的には、変成触媒体104の反応温度帯の設定値に変成触媒体104の温度が到達する時点(t1)からCO選択酸化触媒体106の反応温度帯の設定値にCO選択酸化触媒体106の温度が到達する時点(t2)の間に、滞った過剰水が水蒸気として改質加熱器102のバーナに送られることになる。こうなると、改質加熱器102のバーナに内包される水蒸気量が過剰になって、その結果、改質加熱器102のバーナの可燃ガス燃焼状態が不安定化する。
- [0092] よって、図5に示したように、燃焼検知部207から出力された燃焼検知温度(TFN)の温度プロファイルは、変成器103の温度が上昇する時点(t2付近)から選択酸化器105の温度が上昇する時点(t3付近)の間に亘って、過剰な水蒸気による多発的な温度変動現象(GX)を発生する傾向を示す。

- [0093] 同様に、燃焼検知部207から出力された燃焼検知炎電流(FRN)の電流プロファイルは、 t_2 — t_3 において過剰な水蒸気による多発的な炎電流変動現象(JX)を発生する傾向を示す。
- [0094] このような温度変動現象(GX)の発生では、燃焼検知温度(TFN)の数値は、改質加熱器102の正常動作として許容された範囲の下限值に相当する正常時の下限値レベル(TFl)を下回り、改質加熱器102のバーナの失火レベルに相当する異常時の下限値レベル(TFlm)に頻繁に到達することが分かった。
- [0095] 同様に、炎電流変動現象(JX)の発生では、燃焼検知炎電流(FRN)の数値は、改質加熱器102の正常動作として許容される範囲の下限值に相当する正常時の下限値レベル(FRl)を下回り、改質加熱器102のバーナの失火レベルに相当する異常時の下限値レベル(FRlm)に頻繁に到達することも分かった。
- [0096] そして、原料の改質加熱器102への供給不足や燃焼用空気の改質加熱器102への供給不足といった過剰水蒸気供給以外の改質加熱器102の異常であれば、燃焼検知温度や燃焼検知電流の数値が、改質加熱器102のバーナの失火レベルに頻繁に到達する頻度は、過剰水蒸気による改質加熱器102の異常の場合程高くなく、このことから燃焼検知温度または燃焼検知電流の数値に基づき水素生成器118(変成器102と選択酸化器105)の内部の過剰水の有無を判定可能であると、本願発明者等は考えている。このため、本実施の形態による燃料電池システム320は、制御装置205により燃焼検知温度(TFN)における過剰水蒸気による温度変動現象(GX)または燃焼検知炎電流(FRN)における過剰水蒸気による炎電流変動現象(JX)を監視するように構成されている。
- [0097] より具体的には、変成器103の温度が上昇する時点(t_2 の付近)ー選択酸化器105の温度が上昇する時点(t_3 の付近)の間に、燃焼検知温度(TFN)の数値が異常時の下限値レベル(TFlm)を下回る現象または燃焼検知炎電流(FRN)の数値が異常時の下限値レベル(FRlm)を下回る現象が頻発すると、制御装置205は、変成器103または選択酸化器105の内部が過剰水分による水濡れまたは水溜り状態にあると判定する。
- [0098] 図6は、水素生成器の起動時における制御装置の制御プログラムの一例を示した

フローチャートである。この制御プログラムは、制御装置205の記憶部(図示せず)に記憶されている。

- [0099] 水素生成器118の起動動作に伴って、改質加熱器102による改質触媒体101への加熱(可燃ガス燃焼)が開始する(ステップS1)。
- [0100] そして制御装置205は、原料量、燃焼ファン出力量、改質水水量、変成水水量を調整して水素生成器118を適正に制御する(ステップS2)。
- [0101] ここで、燃焼検知部207から出力された燃焼状態を示す検知信号を、制御装置205は受け取る一方(ステップS3)、制御装置205は、この検知信号が改質加熱器102のバーナの失火レベルに相当する異常時の下限値レベル(TFlm、FRlm)に到達したか否かを判定する(ステップS4)。
- [0102] 燃焼検知部207からの検知信号が、上記下限値レベル(TFlm、FRlm)に到達しない場合(ステップS4において「No」の場合)、制御装置205は、ステップS2～ステップS4の動作を繰り返す。
- [0103] 一方、燃焼検知部207からの検知信号が、上記下限値レベル(TFlm、FRlm)に到達した場合(ステップS4において「Yes」の場合)、制御装置205は、次の判定ステップに進み、燃焼検知部207からの検知信号が、上記下限値レベル(TFlm、FRlm)を下回る回数を、制御装置205はカウントし、更に、この回数が、所定時間当たり所定回数以上発生したか否かを、制御装置205は判定する(ステップS5)。
- [0104] ここで、過剰水による温度変動現象(GX)または炎電流変動現象(JX)が発生した水素生成器118の起動時間帯、即ち、変成器103の温度が上昇する時点(t2の付近)～選択酸化器105の温度が上昇する時点(t3の付近)の間には、燃焼検知部207からの検知信号は、改質加熱器102のバーナの失火レベルに相当する上記下限値(TFlm、FRlm)を下回る状況を頻出することになる。
- [0105] このため、制御装置205は、所定時間当たり(t2～t3の間の所定の単位時間当たり)、燃焼検知部207からの検知信号の、上記下限値レベル(TFlm、FRlm)を下回る回数が所定回数以上であれば(ステップS5において「Yes」の場合)、変成器103または選択酸化器105の内部が水過剰状態にあると判定する。即ち、制御装置205は、この水過剰状態を検知する。そして制御装置205は、変成器103または選択酸化

器105の過剰水除去処理に伴う水素生成器118の異常停止動作を実行する(ステップ6)。

- [0106] 一方、制御装置205は、上記所定時間当たり、燃焼検知部207からの検知信号の、上記下限値レベル(TFlm、FRlm)を下回る回数が所定回数以上で無ければ(ステップS5において「No」の場合)、改質加熱器102に対する原料不足または燃焼用空気不足の状態にあると判定し、改質加熱器102の原料不足または燃焼用空気不足に基づく水素生成器118の異常停止動作を実行する(ステップ7)。
- [0107] このような制御装置205の判定ステップによれば、改質加熱器102に設けられた燃焼検知部207の検知信号に基づいて、変成器103または選択酸化器105の内部の水濡れ等の水過剰状態が、改質加熱器102の原料不足等の異常現象と区別して適切に判定され得る。
- [0108] なお、変成器103または選択酸化器105の内部の水濡れ等の水過剰に起因した失火か否かの要因判別は、原料ガス流量計、燃焼ファン回転数または燃焼空気流量計等により検出された実数値とこれらの設定目標値との間の差分評価によっても可能である。
- [0109] またここで、制御装置205による過剰水除去処理に伴う異常停止動作例は、実施の形態1で説明した内容と同じように、図2に示した変成器103の検知温度が変成触媒体104の反応温度帯の設定値を超えるまでは、および／または選択酸化器105の検知温度がCO選択酸化触媒体の反応温度帯の設定値を超えるまでは、制御装置205が、原料および水蒸気の供給量を改質器100において炭素析出しない程度(スチーム／カーボン比:S/C=2.0以上)まで低減させるものであるが、既に説明した内容と重複するため、その詳細な説明は省略する。
- [0110] 以上に述べたように、本実施の形態によれば、変成器103または選択酸化器105の内部が水濡れ等の水過剰状態にあるか否か適切に判定できる。
- [0111] そして、変成器103または選択酸化器105の内部の過剰水蒸気等に起因する不具合が確実に検知できるため、このような不具合に迅速に対処でき、変成器103または選択酸化器103の触媒活性を速やかに復帰させ得る。
- [0112] 更には、触媒の活性が低下したまま発電に至ることなく、一酸化炭素ガスによっても

たらされる燃料電池203の触媒被毒が未然に防止できる。

- [0113] なお本実施の形態では、燃料電池203による電極反応で消費されずに残存するオフガスを、改質加熱器102のバーナに還流する配管経路の途中に、このオフガス中の水分を凝縮させるオートドレンや凝縮器を具備してない構成が例示されているが、仮にこれらの装置を具備した燃料電池システムであっても、改質器100、変成器103および選択酸化器105の内部に滞った過剰な水蒸気または凝縮水分の総量が、これらの装置の除去能力を超えた場合には、本実施の形態において述べた技術は有用である。

(実施の形態3)

図7は、本発明の実施の形態3による燃料電池システムの一構成例を示すブロック図である。本実施の形態においては、変成器103または選択酸化器105の内部の過剰水を除去するための第1の変形例を説明する。

- [0114] 水素生成器118、酸化剤ガス供給手段200、燃料電池203および制御装置205等の構成および動作は実施の形態1、2で説明した内容と同じため、それらの説明は省略する。
- [0115] 本実施の形態による燃料電池システム330の構成上の変更点は、過剰水蒸気等の影響によって変成器103の内部に滞った過剰凝集水分を排出する変成器用排出弁400を変成器103に接続させ、過剰水蒸気等の影響によって選択酸化器105の内部に滞った過剰凝集水分を排出する選択酸化器用排出弁401を選択酸化器105に接続させ、これらの排出弁400、401を、制御装置205によって制御させることにあ
る。なお、これらの排出手段としての排出弁400、401は電磁気弁等によって構成されている。
- [0116] 次に、実施の形態3における燃料電池システム330の動作を説明する。
- [0117] 実施の形態1と同様に、水素生成器118の改質部100に水蒸気改質のための水分が適正に供給され、かつ変成部103の温度を安定に制御するための水供給も適正に供給された場合には、改質器100、変成器103および選択酸化器105の内部には適量の水蒸気が供給されるため、改質器100、変成器103および選択酸化器105の検知温度は各々、図2のKS、HSGおよびJSGで図示したプロファイルとを示す。

またこの場合、実施の形態2と同様に、図4に示した正常時の改質検知温度(KS)の特性、正常時の燃焼検知温度(TFG)の特性および正常時の燃焼検知炎電流(FRG)の特性が得られる。

[0118] しかし、水素生成器118の改質器100および／または変成器103の内部に水が過剰に供給された場合や、起動と停止の頻繁な繰り返しに伴って水素生成器118の加熱および冷却が反復されて、改質器100、変成器103および選択酸化器105の内部に過剰な水蒸気または過剰な凝縮水分が滞った場合には、変成器103および選択酸化器105の検知温度は各々、図2のHSNおよびJSNで図示した昇温カーブを示す。またこの場合、実施の形態2と同様に、図5に示した異常時の改質検知温度(KSN)の特性、異常時の燃焼検知温度(TFN)の特性および異常時の燃焼炎検知炎電流(FRN)の特性が得られる。

[0119] ここで制御装置205が、実施の形態1と同様に、変成器103の温度を検知する変成器温度検知部116および／または選択酸化器105の温度を検知する選択酸化器温度検知部117により検知された検知温度に基づき、変成器103および／または選択酸化器105の内部の水蒸気量過剰または凝縮水量過剰であると判定した場合には水素生成器118の作動を停止させ、生成された可燃性ガスのパージ動作を実行する。

[0120] 若しくは制御装置205が、実施の形態2と同様に(図6のフローチャート参照)、燃焼検知部207の検知信号に基づき、変成器103または選択酸化器105の内部の水蒸気量過剰または凝縮水量過剰であると判定(燃焼検知部207からの検知信号の数値が、改質加熱器102の失火レベルを下回った回数により判定)した場合には水素生成器118の作動を停止させ、生成された可燃性ガスのパージ動作を実行する。

[0121] 続いて、制御装置205は、水素生成器118の停止期間中に排出経路402、403を介して変成器103と選択酸化器105に各々接続された排出弁400、401を開くようこれらに制御信号を出力して、変成器103および／または選択酸化器105に滞った過剰水を排出させる。なお、排出弁400、401の開栓は、過剰水分の排除を十分に行い得る時間、例えば数時間から一夜相当の時間を要する。なおこの際、不活性ガス設備(図示せず)から窒素ガス等の不活性ガスを変成器103および／または選択酸

化器105に供給すると、変成器103および／または選択酸化器105の内圧が増して過剰水排出の容易化が図れると共に、それらの内部の乾燥も促進できる。よって、変成器103および／または選択酸化器105の内部の過剰水に起因する水濡れまたは水溜り状況を早期に解消できる。

[0122] 本実施の形態によれば、変成器103および／または選択酸化器105の内部の過剰水蒸気等に起因する不具合が確実に検知できるため、このような不具合に迅速に対処でき、変成器103および／または選択酸化器105の触媒活性を速やかに復帰させ得る。

[0123] 更には、触媒の活性が低下したまま発電に至ることなく、一酸化炭素ガスによってもたらされる燃料電池203の触媒被毒が未然に防止できる。

なおここでは過剰水を排出する際に窒素ガス等の不活性ガスにより変成器103および選択酸化器105の少なくとも何れか一方をパージ処理する例を説明したが、変成器103や選択酸化器105の内部の加熱処理や変成器103や選択酸化器105への空気の供給を実行する構成であっても、これらの機器103、105の内圧が高まり過剰水を排出し易くなると共に、変成器103および選択酸化器105の内部の乾燥速度も早くなって、変成器103および選択酸化器105の水濡れ等の水過剰状態から正常状態に早期に復帰でき、好適である。

(実施の形態4)

図8は、本発明の実施の形態4による燃料電池システムの一構成例を示すブロック図である。本実施の形態においては、変成器103または選択酸化器105の内部の過剰水を除去するための第2の変形例を説明する。

[0124] 水素生成器118、酸化剤ガス供給手段200、燃料電池203および制御装置205等の構成および動作は実施の形態1、2で説明した内容と同じため、それらの説明は省略する。

[0125] 本実施の形態による燃料電池システム340の構成上の変更点は、過剰水蒸気等の影響によって変成器103に滞った過剰凝集水分を乾燥させて排除する変成器用空気供給ポンプ500を変成器103に接続させ、過剰水蒸気等の影響によって選択酸化器105に滞った過剰凝集水分を乾燥させて排除する選択酸化器用空気供給ポ

ンプ501を選択酸化器105に接続させ、これらの空気供給装置としての空気供給ポンプ500、501が、制御装置205によって制御されることにある。

[0126] 次に、実施の形態4における燃料電池システム340の動作を説明する。

[0127] 実施の形態1と同様に、水素生成器118の改質部100に水蒸気改質のための水分が適正に供給され、かつ変成部103の温度を安定に制御するための水供給も適正に供給された場合には、改質器100、変成器103および選択酸化器105の内部には適量の水蒸気が供給されるため、改質器100、変成器103および選択酸化器105の検知温度は各々、図2のKS、HSGおよびJSGで図示したプロファイルとを示す。またこの場合、実施の形態2と同様に、図4に示した正常時の改質検知温度(KS)の特性、正常時の燃焼検知温度(TFG)の特性および正常時の燃焼検知炎電流(FRG)の特性が得られる。

[0128] しかし、水素生成器118の改質器100および／または変成器103の内部に水が過剰に供給された場合や、起動と停止の頻繁な繰り返しに伴って水素生成器118の加熱および冷却が反復されて、改質器100、変成器103および選択酸化器105の内部に過剰な水蒸気または過剰な凝縮水分が滞った場合には、変成器103および選択酸化器105の検知温度は各々、図2のHSNおよびJSNで図示した昇温カーブを示す。またこの場合、実施の形態2と同様に、図5に示した異常時の改質検知温度(KSN)の特性、異常時の燃焼検知温度(TFN)の特性および異常時の燃焼炎検知炎電流(FRN)の特性が得られる。

[0129] ここで制御装置205が、実施の形態1と同様に、変成器103の温度を検知する変成器温度検知部116および／または選択酸化器105の温度を検知する選択酸化器温度検知部117により検知された検知温度に基づき、変成器103および／または選択酸化器105の内部の水蒸気量過剰または凝縮水量過剰であると判定した場合には水素生成器118の作動を停止させ、生成された可燃性ガスのパージ動作を実行する。

[0130] 若しくは制御装置205が、実施の形態2と同様に(図6のフローチャート参照)、燃焼検知部207の検知信号に基づき、変成器103または選択酸化器105の内部の水蒸気量過剰または凝縮水量過剰であると判定(燃焼検知部207からの検知信号の数

値が、改質加熱器102の失火レベルを下回った回数により判定)した場合には水素生成器118の作動を停止させ、生成された可燃性ガスのパージ動作を実行する。

[0131] 続いて、制御装置205は、空気供給ポンプ500、501に駆動用制御信号を与えてこれらを駆動させて、水素生成器118の停止期間中に乾燥用空気供給経路502、503を介して空気供給ポンプ500、501から変成器103と選択酸化器105に空気を送り込む。ここで、変成器103や選択酸化器105の空気送風は、これらの内部の過剰水分を乾燥させるに十分な時間、たとえば数時間から一夜相当の時間を要する。また、空気供給ポンプ500、501からの空気流速は、できる限り早い方が効率的乾燥の点から好ましく、少なくとも通常の運転時よりも単位時間当たりの流量を高めておく。これにより、変成器103および／または選択酸化器105に滞った過剰水を乾燥および排出できる。

[0132] 本実施の形態によれば、変成器103および／または選択酸化器105の内部の過剰水蒸気等に起因する不具合が確実に検知できるため、このような不具合に迅速に対処でき、変成器103および／または選択酸化器105の触媒活性を速やかに復帰させ得る。

[0133] また、触媒の活性が低下したまま発電に至ることなく、一酸化炭素ガスによってもたらされる燃料電池203の触媒被毒が未然に防止できる。

[0134] なお本実施の形態においては、過剰な水分に空気を直接曝して気化することが可能であり、触媒活性の回復が迅速に行えて好適である。

[0135] (実施の形態5)

図9は、本発明の実施の形態5による燃料電池システムの一構成例を示すブロック図である。本実施の形態においては、変成器103または選択酸化器105の内部の過剰水を除去するための第3の変形例を説明する。

[0136] 水素生成器118、酸化剤ガス供給手段200、燃料電池203および制御装置205等の構成および動作は実施の形態1、2で説明した内容と同様であるため、それらの説明は省略する。

[0137] 本実施の形態による燃料電池システム350の構成上の変更点は、過剰水蒸気等の影響によって変成器103に滞った過剰凝集水分を加熱して乾燥させるための変成

器用燃焼排ガス供給弁600を改質加熱器102と変成器103の間を繋ぐ変成器用燃焼排ガス供給路602に設け、過剰水蒸気等の影響によって選択酸化器105に滞った過剰凝集水分を加熱して乾燥させるための選択酸化器用燃焼排ガス供給弁601を改質加熱器102と選択酸化器105の間を繋ぐ選択酸化器用燃焼排ガス供給路603に設けて、このような加熱装置としての燃焼排ガス供給路602、603に配置されたガス供給弁600、601が制御装置205によって制御されることになる。

[0138] 次に、実施の形態5における燃料電池システム350の動作を説明する。

[0139] 実施の形態1と同様に、水素生成器118の改質部100に水蒸気改質のための水分が適正に供給され、かつ変成部103の温度を安定に制御するための水供給も適正に供給された場合には、改質器100、変成器103および選択酸化器105の内部には適量の水蒸気が供給されるため、改質器100、変成器103および選択酸化器105の検知温度は各々、図2のKS、HSGおよびJSGで図示したプロファイルとを示す。またこの場合、実施の形態2と同様に、図4に示した正常時の改質検知温度(KS)の特性、正常時の燃焼検知温度(TFG)の特性および正常時の燃焼検知炎電流(FRG)の特性が得られる。

[0140] しかし、水素生成器118の改質器100および／または変成器103の内部に水が過剰に供給された場合や、起動と停止の頻繁な繰り返しの伴って水素生成器118の加熱および冷却が反復されて、改質器100、変成器103および選択酸化器105の内部に過剰な水蒸気または過剰な凝縮水分が滞った場合には、変成器103および選択酸化器105の検知温度は各々、図2のHSNおよびJSNで図示した昇温カーブを示す。またこの場合、実施の形態2と同様に、図5に示した異常時の改質検知温度(KSN)の特性、異常時の燃焼検知温度(TFN)の特性および異常時の燃焼炎検知炎電流(FRN)の特性が得られる。

[0141] ここで制御装置205が、実施の形態1と同様に、変成器103の温度を検知する変成器温度検知部116および／または選択酸化器105の温度を検知する選択酸化器温度検知部117により検知された検知温度に基づき、変成器103および／または選択酸化器105の内部の水蒸気量過剰または凝縮水量過剰であると判定した場合には水素生成器118の作動を停止させ、生成された可燃性ガスのパージ動作を実行する

- 。
- [0142] 若しくは制御装置205が、実施の形態2と同様に(図6のフローチャート参照)、燃焼検知部207の検知信号に基づき、変成器103または選択酸化器105の内部の水蒸気量過剰または凝縮水量過剰であると判定(燃焼検知部207からの検知信号の数値が、改質加熱器102の失火レベルを下回った回数により判定)した場合には水素生成器118の作動を停止させ、生成された可燃性ガスのパージ動作を実行する。
- [0143] 続いて、制御装置205は、水素生成器118の停止期間中に改質加熱器102と変成器103を流動接続する燃焼排ガス供給路602に設けたガス供給弁600を開くよう供給弁600に信号を出力する。同様にして、制御装置205は、水素生成器118の停止期間中に改質加熱器102と選択酸化器105を流動接続する燃焼排ガス供給路603に設けたガス供給弁601を開くようガス供給弁601に信号を出力する。こうすることで、変成器103および／または選択酸化器105に滞った過剰水を、改質加熱器102で生成された燃焼排ガスの残存熱を活用して効率的に加熱して乾燥できる。なお、変成器103や選択酸化器105の加熱は、過剰水分を十分に乾燥させ得る時間、例えば数時間から一夜相当の時間を要する。
- [0144] なお本実施の形態では、加熱装置例として高温の燃焼排ガスを変成器103や選択酸化器105に供給するための燃焼排ガス供給路602、603およびガス供給弁600、601を説明したが、これに限られるものではなく、変成器103や選択酸化器105に滞った過剰水分を加熱乾燥させ得るものであれば如何なる装置でも良い。
- [0145] 例えば、変成ヒータ113や選択酸化ヒータ114の出力を上げるように制御することにより、これらのヒータ113、114を加熱装置として流用できる。
- [0146] またここでは、水素生成器118の作動を停止した後、変成器103や選択酸化器105の内部の乾燥処理を行う動作例を説明したが、本実施の形態による加熱装置を使用すれば、水素生成器118の作動を必ずしも停止する必要では無く、水素生成器118の運転中に変成器103や選択酸化器105の乾燥を行えて好適である。
- [0147] 本実施の形態によれば、変成器103および／または選択酸化器105の内部の過剰水蒸気等に起因する不具合が確実に検知できるため、このような不具合に迅速に対処でき、変成器103および／または選択酸化器105の触媒活性を速やかに復帰

させ得る。

- [0148] 更には、触媒の活性が低下したまま発電に至ることなく、一酸化炭素ガスによってもたらされる燃料電池203の触媒被毒が未然に防止できる。

産業上の利用可能性

- [0149] 本発明に係る燃料電池システムによれば、水素生成器の高性能化を図れて、家庭用発電装置として有用である。

請求の範囲

- [1] 原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を低下させる選択酸化器と、を含む水素生成器と、前記変成器および前記選択酸化器のうちの何れか一方の温度を検知する温度検知部と、制御装置と、を備え、
前記制御装置は、前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知する水素生成装置。
- [2] 前記制御装置は、前記温度検知部により検知された変成器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記変成器の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知する請求項1記載の水素生成装置。
- [3] 前記制御装置は、前記温度検知部により検知された選択酸化器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記選択酸化器の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知する請求項1記載の水素生成装置。
- [4] 原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、を含む水素生成器と、前記変成器および前記選択酸化器のうちの何れか一方の温度を検知する温度検知部と、制御装置と、を備え、
前記制御装置は、前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少するように制御する水素生成装置。
- [5] 前記水素生成器に水または水蒸気を供給する水供給装置を備え、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部への水または水蒸気の供給量を減らすように前記水供給装置を制御する請求項4記載の水素生成装置。
- [6] 前記変成器に水を排出する水排出装置を備え、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された変成器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合に

は、前記変成器の内部の水を外部に排出するように前記水排出装置を制御する請求項4記載の水素生成装置。

- [7] 前記選択酸化器に水を排出する水排出装置を備え、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された選択酸化器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記制御装置は、前記選択酸化器の内部の水を外部に排出するように前記水排出装置を制御する請求項4記載の水素生成装置。
- [8] 前記変成器に空気を供給するための空気供給装置を備え、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された変成器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記変成器の内部に空気を導入するように前記空気供給装置を制御する請求項4記載の水素生成装置。
- [9] 前記選択酸化器に空気を供給するための空気供給装置を備え、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された選択酸化器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記選択酸化器の内部に空気を導入するように前記空気供給装置を制御する請求項4記載の水素生成装置。
- [10] 前記変成器を加熱する加熱装置を備え、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された変成器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記変成器の内部を加熱するように前記加熱装置を制御する請求項4記載の水素生成装置。
- [11] 前記選択酸化器を加熱する加熱装置を備え、前記制御装置は、前記温度検知部により検知された選択酸化器検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記選択酸化器の内部を加熱するように前記加熱装置を制御する請求項4記載の水素生成装置。
- [12] 請求項1乃至11の何れかに記載の水素生成装置と、前記水素生成装置から供給される改質ガスおよび酸化剤ガスを用いて発電する燃料電池と、を備えた燃料電池システム。
- [13] 原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を低下させる選択酸化器と、を含む水素生成器と、前記変成器および前記選択

酸化器のうちの何れか一方の温度を検知する温度検知部と、を備えた水素生成装置の運転方法であって、

前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少する水素生成装置の運転方法。

- [14] 原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、を含む水素生成器と、前記水素生成器から供給される改質ガスおよび酸化剤ガスを用いて発電する燃料電池と、前記変成器および前記選択酸化器のうちの何れか一方の温度を検知する温度検知部と、を備えた燃料電池システムの運転方法であって、

前記温度検知部により検知された検知温度の昇温速度が、所定の閾値未満である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少する燃料電池システムの運転方法。

- [15] 原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、前記改質器を加熱する改質加熱器と、を含む水素生成器と、前記改質加熱器による可燃ガス燃焼の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、制御装置と、を備え、

前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量が過剰状態として検知する水素生成装置。

- [16] 原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、前記改質器を加熱する改質加熱器と、を含む水素生成器と、前記改質加熱器の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、

制御装置と、を備え、

前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少するように制御する水素生成装置。

[17] 前記水素生成器に水または水蒸気を供給する水供給装置を備え、前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部への水または水蒸気の供給量を減らすように前記水供給装置を制御する請求項16記載の水素生成装置。

[18] 前記変成器および／または前記選択酸化器に水を排出する水排出装置を備え、前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記変成器および／または前記選択酸化器の内部の水を外部に排出するように前記水排出装置を制御する請求項16記載の水素生成装置。

[19] 前記変成器および／または前記選択酸化器に空気を供給するための空気供給装置を備え、前記制御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記変成器および／または前記選択酸化器の内部に空気を導入するように前記空気供給装置を制御する請求項16記載の水素生成装置。

[20] 前記変成器および／または前記選択酸化器を加熱する加熱装置を備え、前記制

御装置は、前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記変成器および／または前記選択酸化器の内部を加熱するように前記加熱装置を制御する請求項16記載の水素生成装置。

[21] 請求項15乃至20の何れかに記載の水素生成装置と、前記水素生成装置から供給される改質ガスおよび酸化剤ガスを用いて発電する燃料電池と、を備えた燃料電池システム。

[22] 原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、前記改質器を加熱する改質加熱器と、を含む水素生成器と、前記改質加熱器による可燃ガス燃焼の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、を備えた水素生成装置の運転方法であって、

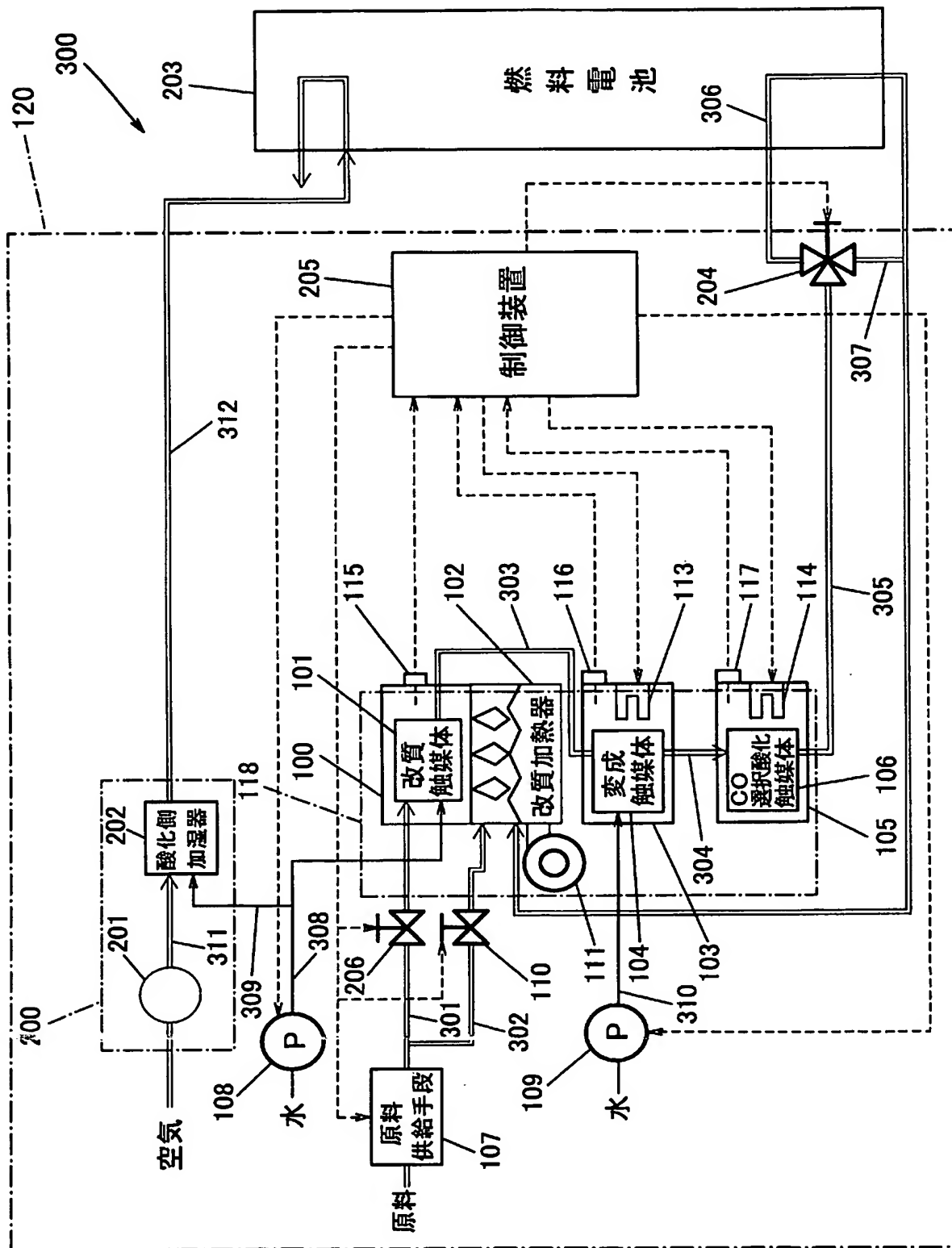
前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達する頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少する水素生成装置の運転方法。

[23] 原料と水蒸気から改質ガスを生成する改質器と、前記改質器から供給された改質ガスをシフト反応させる変成器と、前記シフト反応後の改質ガス中の一酸化炭素ガス濃度を所定濃度以下に低下させる選択酸化器と、前記改質器を加熱する改質加熱器と、を含む水素生成器と、前記水素生成器から供給される改質ガスおよび酸化剤ガスを用いて発電する燃料電池と、前記改質加熱器による可燃ガス燃焼の燃焼状態を検知する燃焼検知部と、を備えた燃料電池システムの運転方法であって、

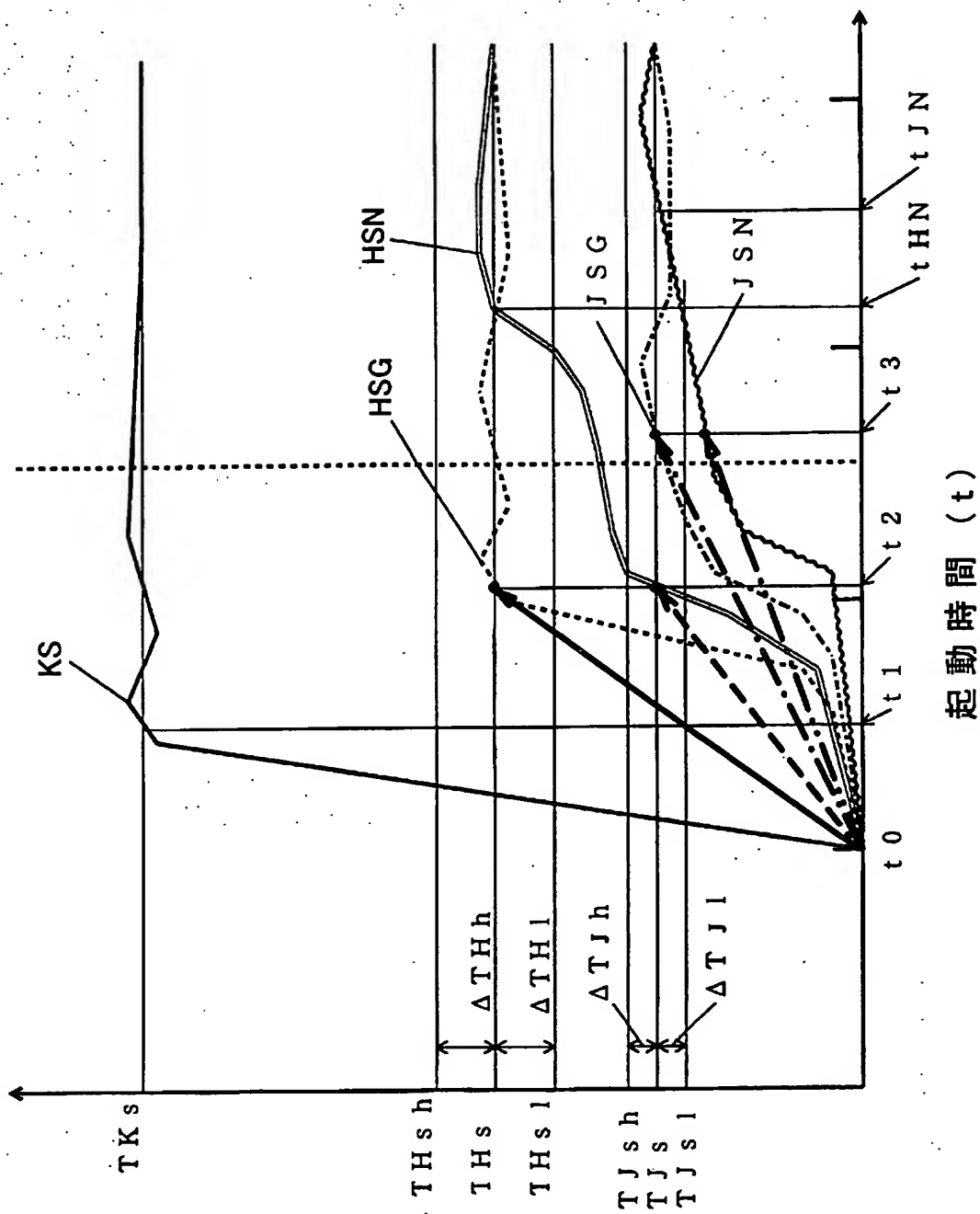
前記変成器がシフト反応温度域に到達した時点から前記選択酸化器が選択酸化反応温度域に到達する迄の間の所定の期間において、前記燃焼検知部により検知された検知信号の、前記改質加熱器における失火レベルに対応した数値に到達す

る頻度が所定回数以上である場合には、前記水素生成器の内部の水量または水蒸気量を減少する燃料電池システムの運転方法。

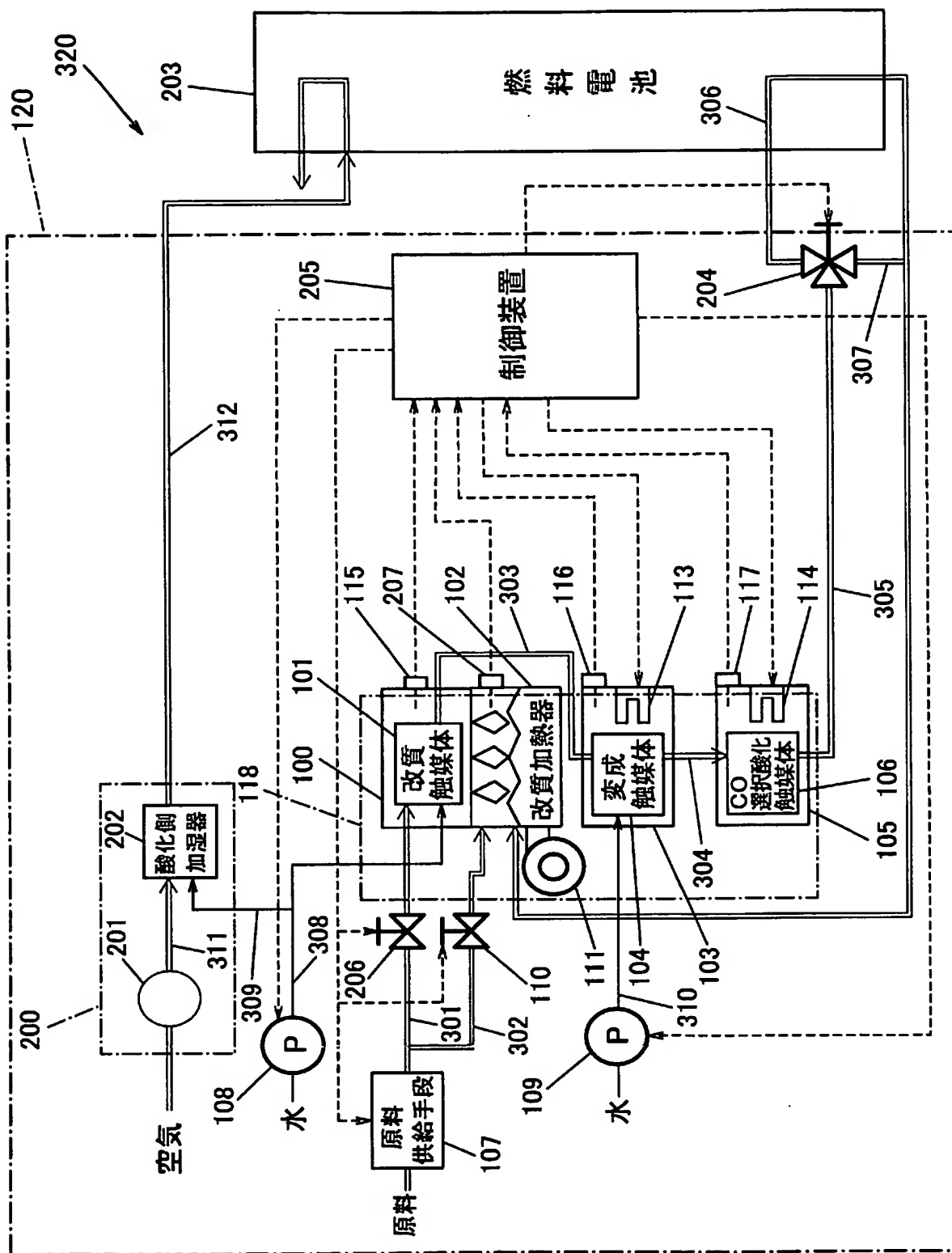
[図1]



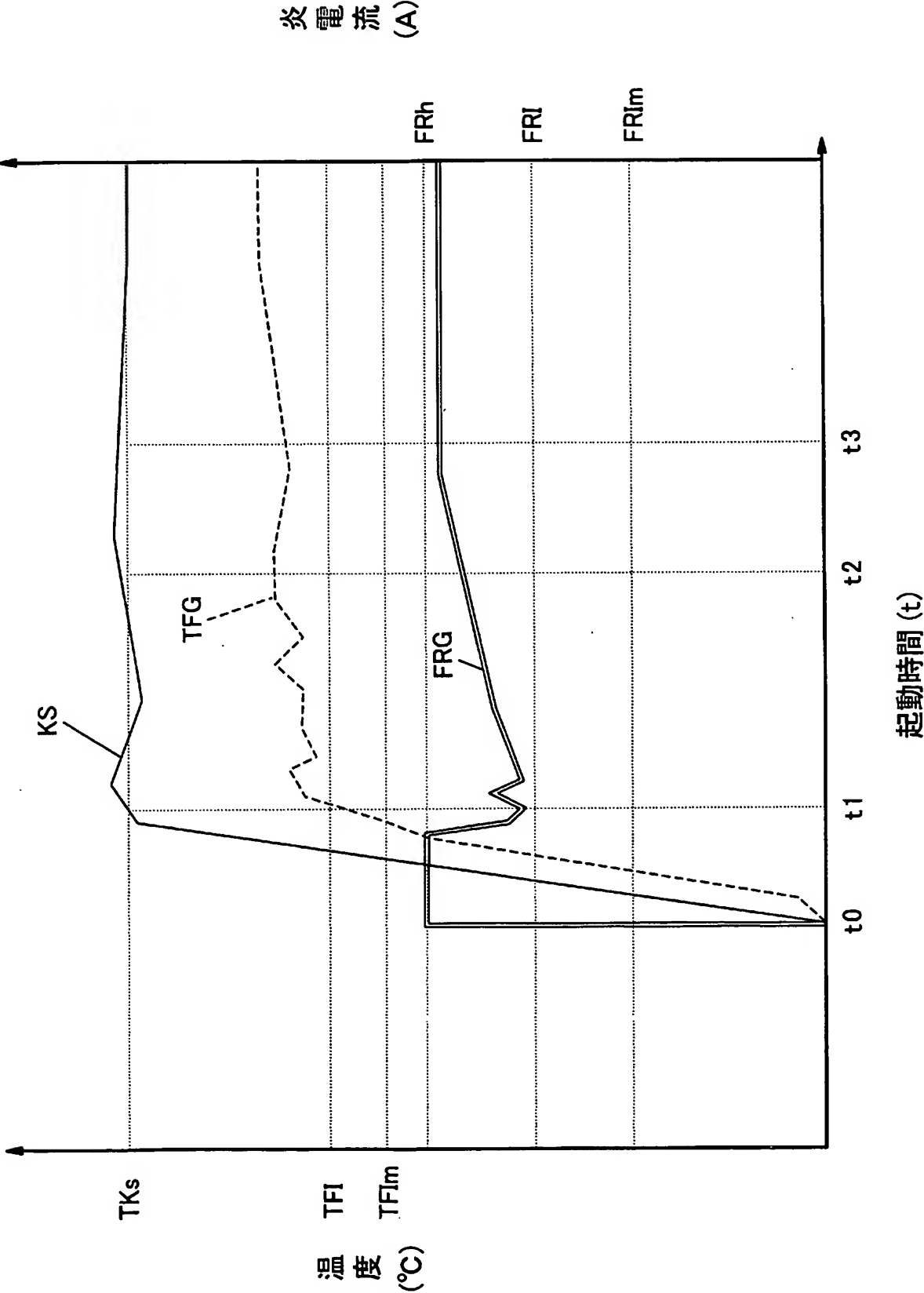
[図2]



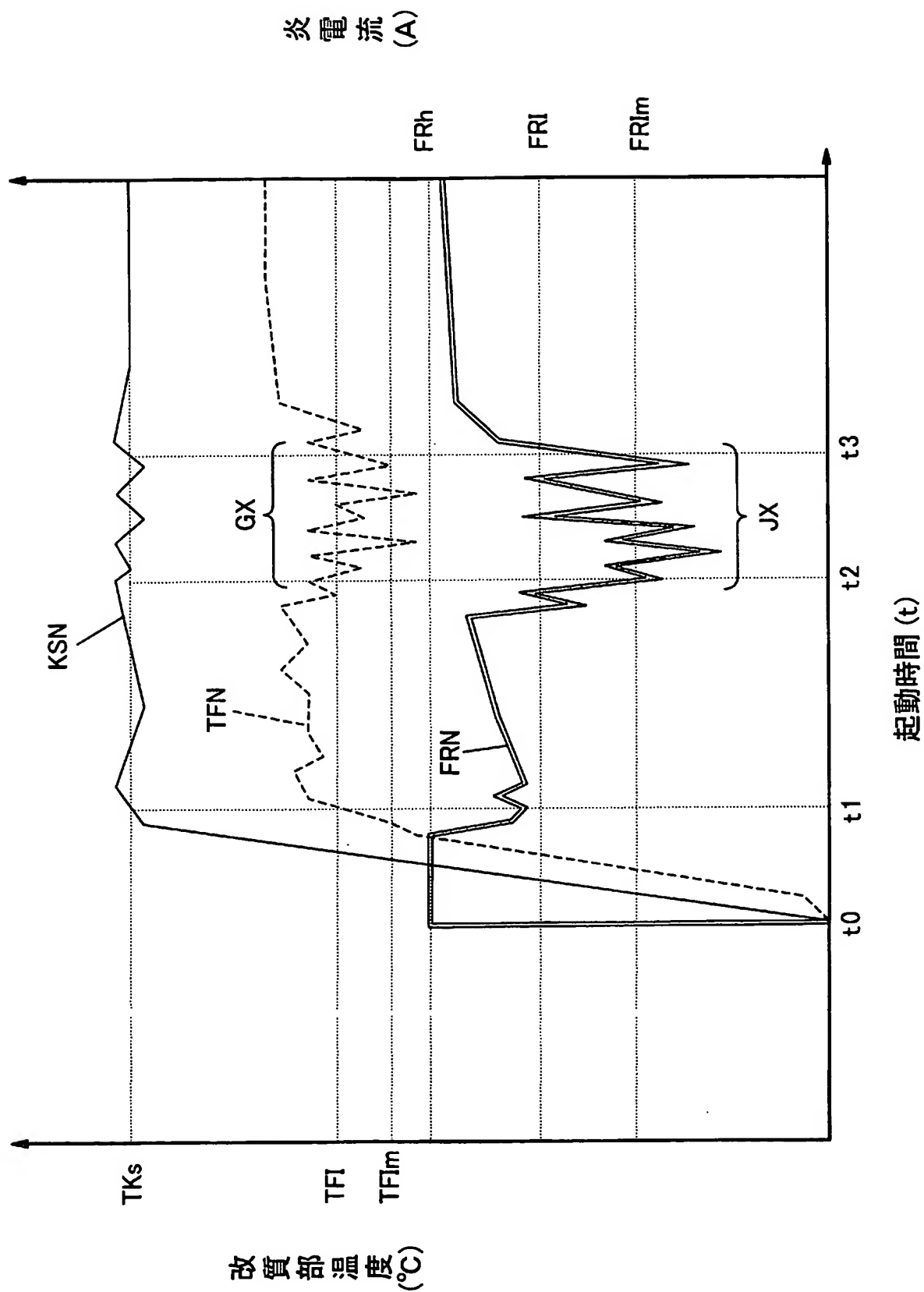
[図3]



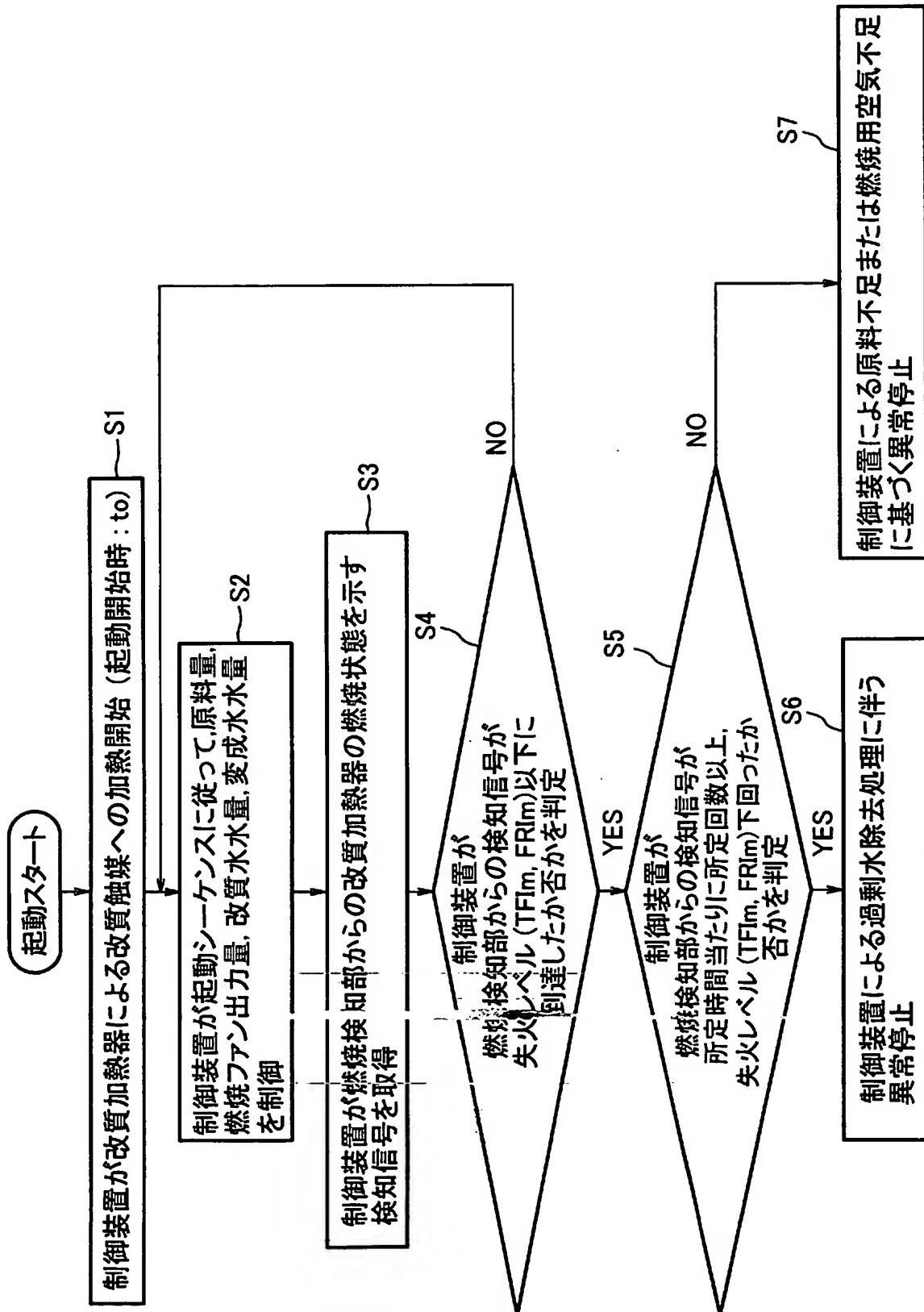
[図4]



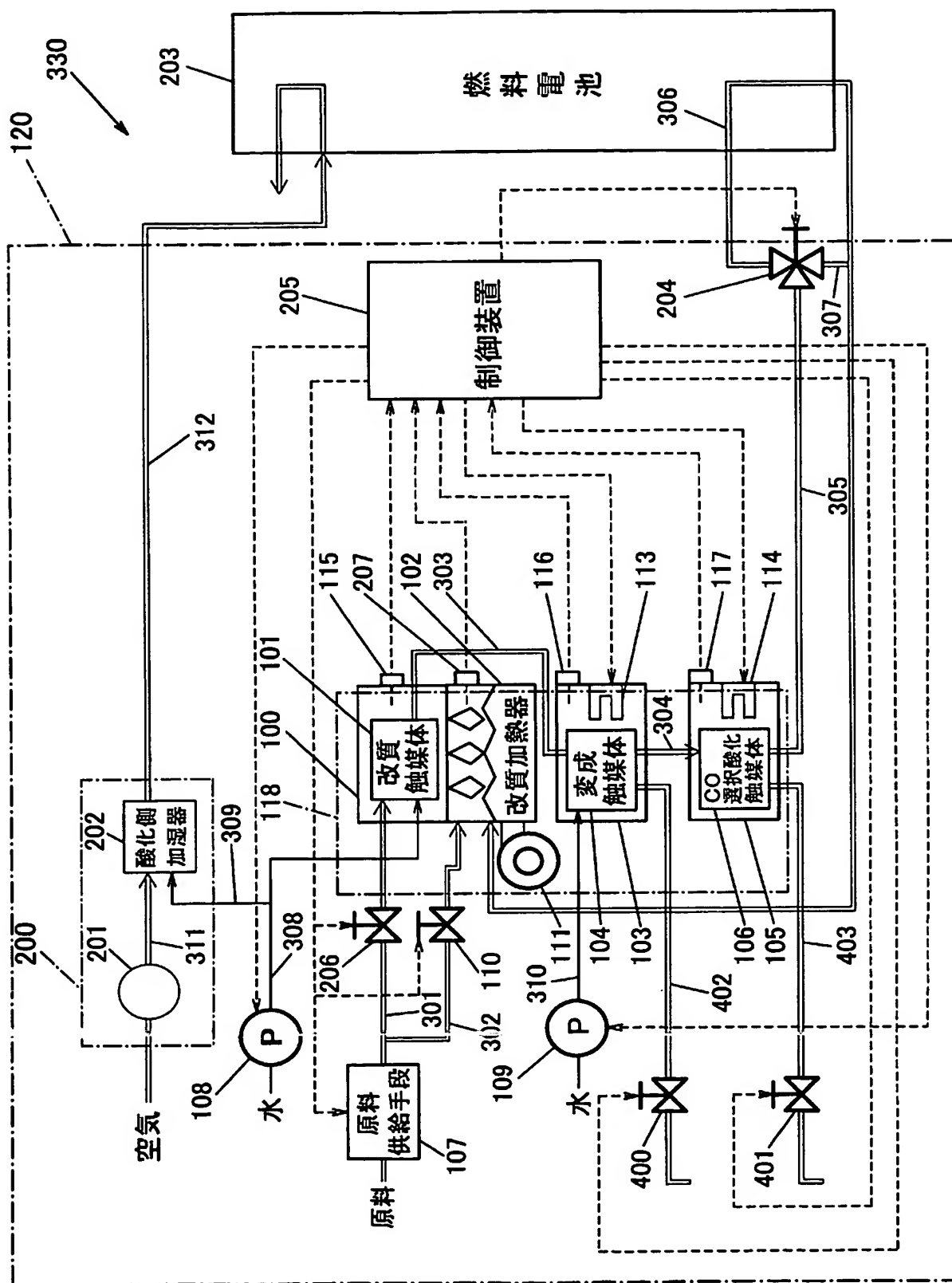
[図5]



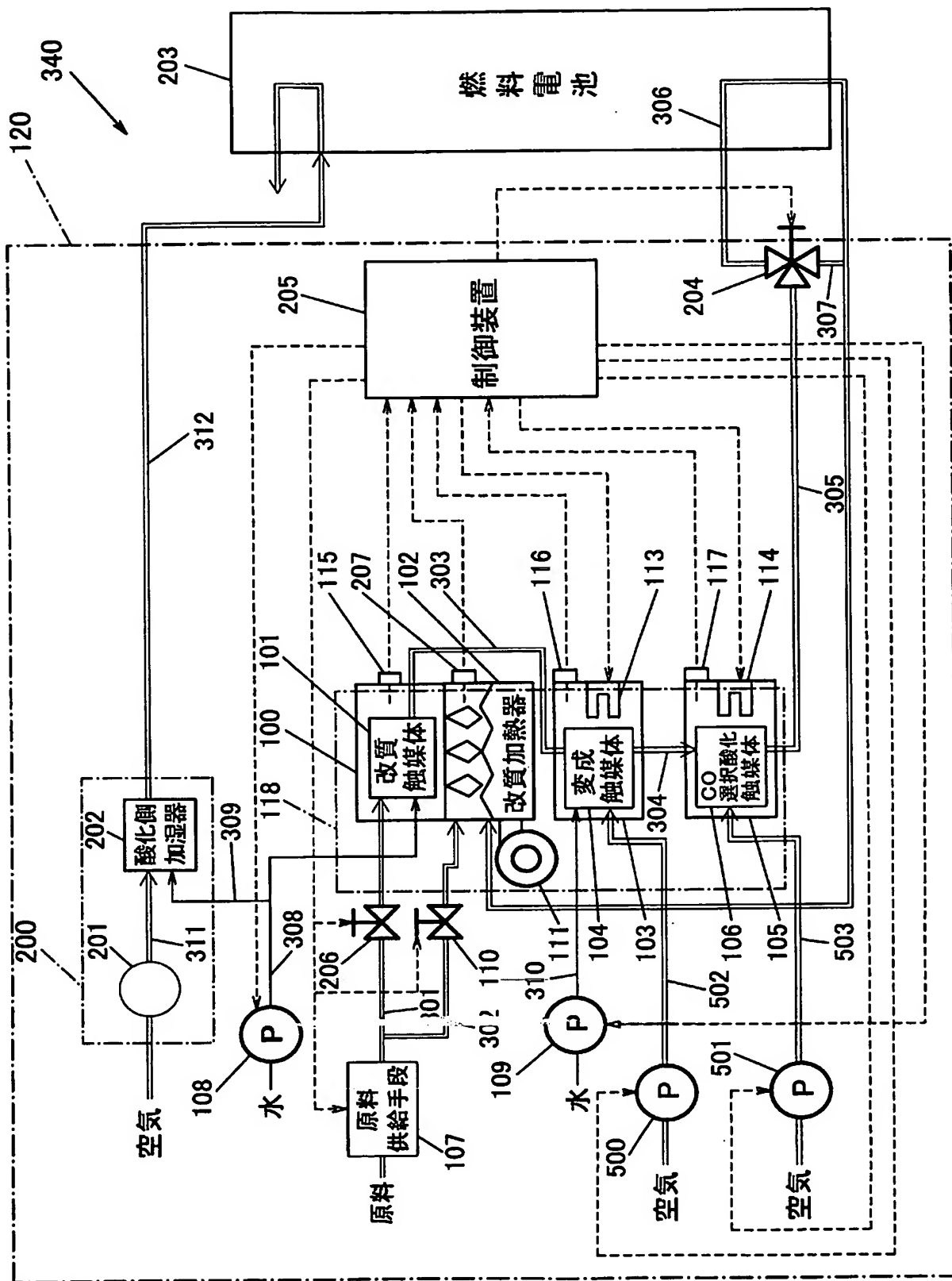
[図6]



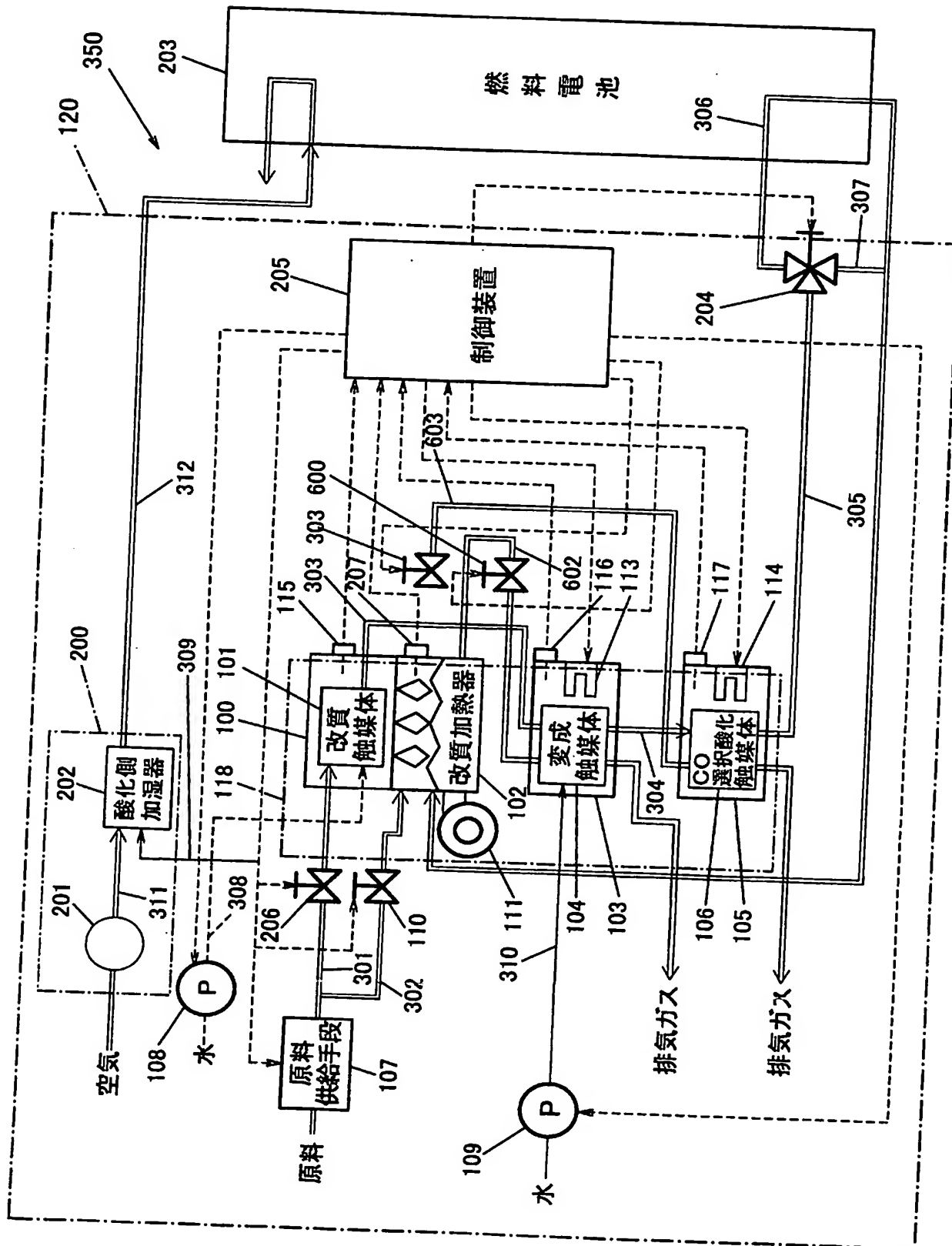
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000397

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B3/38, H01M8/04, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B3/00-3/58, H01M8/04-8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-212506 A (Toyota Motor Corp.), 30 July, 2003 (30.07.03), Full text (Family: none)	1-23
A	JP 2004-6270 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text & EP 1385223 A2 & US 2003211373 A1	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2005 (12.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl7 C01B 3/38, H01M8/04, H01M8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl7 C01B3/00-3/58, H01M8/04-8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-212506 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.07.30 全文 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2004-6270 A (松下電器産業株式会社) 2004.01.08 全文 & EP 1385223 A2 & US 2003211373 A1	1-23

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416